Classe inversée VI : Moment cinétique orbital et harmoniques sphériques

NB : les questions marquées par une astérisque (*) requièrent des calculs plus techniques que vous n'avez pas forcément besoin de maîtriser. N'hésitez pas à passer directement à la solution dans ce cas.

1 Harmoniques sphériques

1.1 Expression générale de L en coordonnées sphériques

En coordonnées polaires, l'opérateur gradient s'écrit

$$\nabla = \mathbf{u}_r \frac{\partial}{\partial r} + \mathbf{u}_\theta \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \theta} + \mathbf{u}_\varphi \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \varphi}\,.$$

Montrez que le moment cinétique *orbital* s'écrit

$$\mathbf{L} = -i\hbar\left(\mathbf{u}_\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \mathbf{u}_\theta \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \varphi}\right).$$

On remarquera que l'opérateur $\mathbf{L}$ ne contient ni r, ni $\mathbf{u}_r$, ni $\frac{\partial}{\partial r}$. Il agit uniquement sur la partie *angulaire* des fonctions d'onde.

1.2 Expression de L_z et $\mathbf{L^2}$

Déduisez en l'expression de L_z (facile) et $\mathbf{L^2}$ (un peu plus long).

1.3 Dépendance de la fonction d'onde en φ

Résolvez l'équations aux valeurs propres pour L_z pour trouver la dépendance de la fonction d'onde en φ. Commentez le lien entre quantits conservées et symétries qui apparaissent dans cette équation différentielle.

1.4 Expression de $\mathbf{L}_\pm$(*)

Déterminez L_x et L_y, opérateurs différentiels du premier ordere, par projection de $\mathbf{L}$ et déduisez-en $L_\pm = L_x \pm iL_y$.

1.5 Un premier vecteur propre

Calculez $L_+|\ell, m = \ell\rangle$ et déduisez-en une équation différentielle du premier ordre en θ. Montrez que $\sin^\ell(\theta)\, e^{i\ell\varphi}$ en est une solution.

1.6 Descendre l'échelle des m

Expliquer (sans calcul) comment par application successive de L_- les autres vecteurs propres $|\ell, m\rangle$ sont obtenus un par un.

Les solutions communes des deux équations aux valeurs propres du moment cinétique ainsi déterminées sont appelées les *harmoniques sphériques*, notées $Y_\ell^m(\theta,\varphi)$.

Leur préfacteur de normalisation est choisi de telle manière que

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta \, \sin\theta \, |Y_\ell^m|^2 = 1.$$

Exemples :

$$Y_0^0(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$Y_1^1(\theta,\varphi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \, \sin\theta \, e^{i\varphi}$$

$$Y_1^0(\theta,\varphi) = -\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \, \cos\theta$$

$$Y_1^{-1}(\theta,\varphi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \, \sin\theta \, e^{-i\varphi}$$

$$Y_2^1(\theta,\varphi) = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \, \sin\theta\cos\theta \, e^{i\varphi}$$

$$\ldots$$

1.7 Symétrie des $Y_\ell^m(\theta,\varphi)$

Comment appelle-t-on les fonctions d'onde associés à ces solutions ? Commentez la parité (symétrie par symétrie centrale dans l'espace) de ces premières harmoniques sphériques (on en admettra la généralisation aux (ℓ, m) arbitraires).

Conclusion : Quelle que soit la forme de H, si $[\mathbf{L}, H] = \mathbf{0}$, alors les vecteurs propres de $H\,\psi = E\,\psi$ peuvent s'écrire sous la forme

$$\psi_\ell^m(r,\theta,\varphi) = R_\ell^m(r) \; Y_\ell^m(\theta,\varphi).$$

2 Hamiltonien de l'atome d'hydrogène

On considère l'Hamiltonien $H = \frac{\mathbf{P}^2}{2m_e} + V(r)$, où

$$V(r) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 \, r} = -\frac{\kappa}{r}$$

est l'énergie potentielle d'un électron dans le champ coulombien d'un proton (m_e désigne la masse de l'électron). Cet Hamiltonien néglige les effets relativistes et considère que le noyau est ponctuel et immobile (approximation de Born-Sommerfeld).

2.1 Relation entre $\mathbf{P}^2$ et $\mathbf{L}^2$ (*)

Montrez qu'on a pour toute fonction ψ

$$\mathbf{P}^2\psi = \frac{\mathbf{L}^2}{r}\psi - \frac{\hbar^2}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\,\psi).$$

2.2 Equation différentielle radiale de l'atome d'hydrogène

Déduisez-en une équation différentielle sur r

$$Eu_\ell^m = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{\partial^2}{\partial r^2}u_\ell^m + \left(\frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2mr^2} - \frac{\kappa}{r}\right)u_\ell^m,$$

où on a fait le changement de variable $u_\ell^m(r) = r\,R_\ell^m(r)$.

2.3 Forme adimensionnelle de l'équation radiale

Effectuez les changements de variable $\rho = r/a_0$ et $\epsilon^2 = -E/E_i$, où $a_0 = \hbar^2/m_e\kappa \approx 0,53$ Å est le rayon de Bohr et $E_i = m_e\kappa^2/(2\hbar^2) \approx 13,6$ eV est l'énergie d'ionisation. On notera qu'on suppose ici $E < 0$ car on cherche des états *liés*. Ecrivez l'équation radiale sous la forme

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} - \left(\frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} + \epsilon^2 - \frac{2}{\rho}\right)u = 0.$$

La résolution générale de l'équation radiale est décrite dans un annexe en ligne. On notera que ni R_ℓ^m ni E ne dépend en fait du nombre quantique m (on se passe donc de cet indice).

On trouve l'expression bien connue du spectre de l'atome d'hydrogène

$$E_n = -\frac{E_i}{n^2},$$

avec n un entier strictement positif (et strictement supérieur à ℓ).

Les expressions que l'on trouve pour les premiers $R_{n,\ell}(r)$ sont ($Z = 1$ est la charge) :

$$
\begin{aligned}
R_{10} &= 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \; e^{-Zr/a_0} \\
R_{21} &= \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right) \; e^{-Zr/2a_0} \\
R_{20} &= 2\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(1-\frac{Zr}{2a_0}\right) \; e^{-Zr/2a_0} \\
R_{32} &= \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}}\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^{2} \; e^{-Zr/3a_0} \\
R_{31} &= \frac{4\sqrt{2}}{3}\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)\left(1-\frac{Zr}{6a_0}\right) \; e^{-Zr/3a_0} \\
R_{30} &= 2\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(1-\frac{2Zr}{3a_0}+\frac{2\,(Zr)^2}{27a_0^2}\right) \; e^{-Zr/3a_0}
\end{aligned}
$$

.

Solutions

$$\mathbf{L} = \mathbf{R} \times \mathbf{P} = -i\hbar\, r\, (\mathbf{u}_r \times \nabla) = -i\hbar \left(\mathbf{u}_\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \mathbf{u}_\theta \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right).$$

On déduit de ce résultat immédiatement que

$$L_z = -\sin\theta\, L_\theta = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi},$$

puis que

$$\mathbf{L^2} = (\mathbf{R} \times \mathbf{P}) \cdot (\mathbf{R} \times \mathbf{P}) = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right).$$

L'équation aux valeurs propres sur L_z implique alors

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi(r,\theta,\varphi) = \hbar m\, \psi(r,\theta,\varphi),$$

c'est-à-dire que $\psi(r,\theta,\varphi) = A(r,\theta)\, e^{im\varphi}$, avec $m \in \mathbb{Z}$.

On note ici que l'équation différetielle sur L_z ressemble formellement beaucoup à l'équation de Schrödinger et que la conservation de L_z découle de l'invariance par rotation globale de φ de la fonction d'onde.

De la même manière, l'équation aux valeurs propres sur $\mathbf{L^2}$ nous en fournit la dépendance en θ. On écrit

$$\mathbf{L^2}\, \psi = \hbar^2\, \ell(\ell+1)\psi = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right) \psi,$$

où on notera la disparition de $\partial/\partial\varphi$ au profit de im. Cette équation reste un peu trop compliquée pour être résolue directement, d'où l'utilité de la méthode utilisée dans la question suivante.

On projette l'expression de $\mathbf{L}$ sur x et y, puis on inverse $L_\pm = L_x \pm L_y$ pour trouver

$$L_\pm = \hbar\, e^{\pm i\varphi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i\, \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right).$$

On notera que ce sont des opérateurs différentiels du *premier* ordre.

On sait que $L_+|\ell,\ell\rangle = 0$. D'où

$$\hbar\, e^{i\varphi}\left(\frac{\partial}{\partial\theta} + i\,\cot(\theta)\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\psi = 0$$

Posons $\psi = \sin^\ell(\theta)\, e^{i\ell\varphi}$. On trouve

$$\hbar\, e^{i\varphi} e^{i\ell\varphi}\left(\ell\cos(\theta)\sin^{\ell-1}(\theta) - \ell\,\cot(\theta)\sin^\ell(\theta)\right),$$

qui est effectivement nul. C'est donc bien une solution. On admettra qu'elle est unique (à un préfacteur multiplicatif près).

On connait donc l'expression analytique de $|\ell, m=\ell\rangle$. En appliquant successivement L_-, on obtient par de simples dérivations (pas besoin de résoudre d'équation différentielle) les autres $|\ell, m<\ell\rangle$.

On appelle les harmoniques sphériques $\ell = 0, 1, 2, 3, ...$ encore les ondes $s, p, d, f, ...$, respectivement. La symétrie spatiale centrale revient à effectuer $(\theta \to \pi - \theta; \varphi \to \varphi + \pi)$. On remarque alors que
- l'onde s est constante donc paire
- l'onde p est impaire. En effet dans Y_1^0, c'est le cos qui change de signe, alors que dans Y_1^1 c'est $e^{i\varphi}$ qui change de signe.
- l'onde d (au moins Y_2^1) est à nouveau paire car le cos et $e^{i\varphi}$ changent tous les deux de signe.

On extrapole (sans démonstration) que la parité de Y_ℓ^m est donnée par la parité de ℓ.

Atome d'hydrogène

Notons $\mathbf{\Lambda} = \mathbf{L}/(-i\hbar)$. On a $\mathbf{\Lambda} = \mathbf{R}\times\nabla = -\nabla\times\mathbf{R}$, car ce produit vectoriel ne mélange pas les opérateurs P_i et R_i sur la même composante vectorielle.

Par conséquent

$$\mathbf{\Lambda}^2 = -(\mathbf{R}\times\nabla)\cdot(\nabla\times\mathbf{R}).$$

On utilise alors les deux identités vectorielles suivantes

$$\mathbf{A} \cdot (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \times \mathbf{C}$$

$$\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = \mathbf{B}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{C}) - (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})\mathbf{C}$$

pour montrer que

$$\mathbf{\Lambda}^2 = -\nabla \left(\mathbf{R}(\mathbf{R} \cdot \nabla) - R^2 \nabla \right).$$

En utilisant les trois relations
$\nabla \cdot \mathbf{r} = 3$, $\mathbf{r} \cdot \nabla = r\frac{\partial}{\partial r}$ et $\nabla r^2 = 2\mathbf{r}$
on arrive finalement à

$$\Delta = \frac{\Lambda^2}{r^2} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} = \frac{\Lambda^2}{r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} r,$$

ce qui est équivalent au résultat énoncé.

L'équation aux valeurs propres $H\psi_\ell^m = E\psi_\ell^m$, où ψ_ℓ^m est également vecteur propre de L_z et $\mathbf{L^2}$, se réécrit alors simplement comme une équation différentielle sur r

$$Eu_\ell = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{\partial^2}{\partial r^2} u_\ell + \left(\frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m_e r^2} - \frac{\kappa}{r} \right) u_\ell,$$

où on a fait le changement de variable $u_\ell(r) = r\,R_\ell(r)$.

On note que toutes les dérivées selon θ et φ ont disparu pour ne laisser que des scalaires. Par ailleurs, m est absent de cette équation .

Il suffit de faire les remplacements...